

# 关于高等农业院校 《普通化学》教学中“电 解质溶液酸度计算”的改革建议\*

赵 振 东

(西北农学院基础课部)

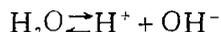
## 摘 要

本文叙述了高等农业院校《普通化学》教学在电解质溶液酸度计算中如何应用质子理论的计算方法,具有较好地系统性,内容较精练,并能较好地贯彻唯物辩证法的观点,有助于教材内容的改革;有利于与高中化学课的衔接;有益于学生掌握酸碱的本质。

目前,在高等农业院校《普通化学》教材中,关于酸、碱、盐水溶液pH的计算,还没有系统的以质子理论为基础,把酸与碱的辩证联系贯穿于整个运算过程,特别是水解公式显得相当繁杂。本文参考前人的工作,结合个人在教学中的实践与体会,对计算公式加以简化,把所谓盐的概念分划为相应的共轭酸及共轭碱,这样处理后较简练,既保持了教材的系统性、科学性,又达到教材内容的改革,易于生物科学工作者掌握,同时有效地衔接了中学化学教材内容。

## 一、酸碱共轭体系中总的平衡关系

例如, HAc与NaAc混合溶液中存在以下关系:



HAc与其共轭碱( $\text{Ac}^-$ )组成的缓冲溶液中,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \quad (1)$$

根据溶液中电荷平衡:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \\ [\text{Ac}^-] &= [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (2)$$

\* 本文收到日期: 1985年4月11日。

设体系中NaAc浓度等于 $C'$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

$$\text{则 } [\text{Ac}^-] = C' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (3)$$

设体系中 HAc浓度等于 $C$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

$$\text{则 } [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = C + C'$$

$$\text{或者 } [\text{HAc}] = C + C' - [\text{Ac}^-]$$

把式(3)代入:

$$\begin{aligned} [\text{HAc}] &= C + C' - C' - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \\ &= C - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (4)$$

把式(4)、(3)代入式(1)得:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (5)$$

除酸式酸根外,公式(5)可适用于分子酸、阳离子酸、分子碱、阴离子碱、缓冲溶液等只包含一个共轭酸碱对的体系中计算酸度的总公式。各自针对不同物质在不同条件下作相应的近似变换处理即可。

### 1. 分子酸水溶液的pH

在酸性条件下,可认为公式(5)中共轭碱( $\text{Ac}^-$ )的浓度  $C' \approx 0$ , 于是,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (6)$$

当溶液的 $\text{pH} < 6.5$ 时,体系中与大量 $[\text{H}^+]$ 相互依存的 $[\text{OH}^-]$ 很小,两者加以比较, $[\text{OH}^-]$ 可以忽略不计,因此公式(6)变为

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a (C - [\text{H}^+])$$

这一公式可以进行简化求解。在普通化学平衡计算中,一般允许相对误差约为2%,若满足这个条件,只需该共轭酸的 $C/K_a \geq 500$ ,或者电离度 $\alpha \leq 4.4\%$ (相应关系见表),此时该酸电离出的 $[\text{H}^+]$ 很少,可认为 $C - [\text{H}^+] \approx C$ ,于是

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (7)$$

共轭酸 $C/K_a$ 与 $\alpha$ 及相对误差的关系

$C/K_a$	$\alpha$ (%)	相对误差 (%)
100	9.5	+5.2
300	5.6	+2.9
500	4.4	+2.2
1000	3.1	+1.6

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PKa} - \frac{1}{2} \log C \quad (8)$$

公式(7)、(8)就是共轭分子酸、阳离子酸水溶液酸度计算的常用公式。

如果  $C/\text{Ka} < 500$ , 则  $C - [\text{H}^+] \approx C$ , 必须求解一元二次方程式。例如, 计算  $0.10 \text{ M CH}_2\text{ClCOOH}$  水溶液的 pH 值, 已知, 一氯乙酸的  $\text{Ka} = 1.40 \times 10^{-3}$

$$C/\text{Ka} = \frac{0.10}{1.40 \times 10^{-3}} < 500$$

应采用精确公式计算, 解方程  $[\text{H}^+]^2 = \text{Ka} (C - [\text{H}^+])$  得:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{\text{Ka}}{2} + \sqrt{\frac{\text{Ka}^2}{4} + \text{Ka} \cdot C} \\ &= \frac{-1.40 \times 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(1.40 \times 10^{-3})^2}{4} + 1.40 \times 10^{-3} \times 0.10} \\ &= 1.12 \times 10^{-2} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log 1.12 \times 10^{-2} = 1.95$$

## 2. 阳离子酸水溶液的 pH (即弱碱强酸盐水解液的 pH)

例如,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于水后完全电离出  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cl}^-$

其中共轭碱 ( $\text{Cl}^-$ ) 获得  $\text{H}^+$  的能力特弱 ( $K_b = 8.3 \times 10^{-21}$ ), 几乎不影响水溶液的酸度, 而起决定性作用的是共轭阳离子酸 ( $\text{NH}_4^+$ ), 所以可应用公式(7)、(8)计算该体系的  $[\text{H}^+]$  及 pH。

例如, 计算  $0.10 \text{ M}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的酸度。

已知共轭酸 ( $\text{NH}_4^+$ ) 的  $\text{Ka}$  与共轭碱 ( $\text{NH}_3$ ) 的  $K_b$  关系式为

$$\text{Ka} \cdot K_b = K_w$$

$$\text{所以 } \text{Ka} = \frac{10^{-14}}{1.80 \times 10^{-6}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

由于  $C/\text{Ka} = 0.10/5.6 \times 10^{-10} > 500$ , 所以可用近似公式计算。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\text{Ka} \cdot C} = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.10} \\ &= 7.45 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log 7.45 \times 10^{-6} = 5.13$$

## 3. 分子碱水溶液的 pH

在碱性条件下, 体系中共轭酸的浓度  $C \approx 0$ , 于是总式(5)变为

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{C' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (9)$$

当  $\text{pH} > 7.5$  时, 体系中与大量  $[\text{OH}^-]$  相互依存的  $[\text{H}^+]$  很小, 可以忽略不计, 公式(9)变为:

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \frac{[\text{OH}^-]}{C' - [\text{OH}^-]} \quad (10)$$

仿前, 当  $C/K_b \geq 500$  时,  $C' - [\text{OH}^-] \approx C'$

则公式(10)变为

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{OH}^-]}{C'} \quad (11)$$

已知  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ , 所以 (11) 式变为

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \times \frac{1}{C'}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_a \cdot K_w}{C'}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C'}} \quad (12)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PK}_w + \frac{1}{2} \text{PK}_a + \frac{1}{2} \log C' \quad (13)$$

公式 (12)、(13) 就是共轭分子碱、阴离子碱溶液中酸度计算常用公式。式中  $K_a$  表示与分子共轭碱相应的共轭酸的电离常数。

例如, 求 0.10M 氨水溶液的  $[\text{H}^+]$  及 pH。

利用公式 (12)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{C'}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.80 \times 10^{-6} \times 10^{-14} / 0.10}} \\ &= \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-10} \times 10^{-14}}{0.10}} = 7.48 \times 10^{-12} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 7.48 \times 10^{-12} = 11.13$$

4. 阴离子碱水溶液的 pH (即弱酸强碱盐水解液的 pH)

例如, KCN 溶于水后完全电离出  $\text{K}^+$  和  $\text{CN}^-$

溶液中水化钾离子  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  给出质子的能力特弱, 几乎不影响体系的酸度, 而阴离子碱 ( $\text{CN}^-$ ) 获得质子的能力很强, 它是溶液酸度的决定因素, 可以用公式 (12)、(13) 进行计算。式中  $K_a$  表示与离子共轭碱相应的共轭酸的电离常数。

5. 缓冲溶液的 pH

缓冲体系中共轭酸与共轭碱组份都是大量存在的, 所以总平衡公式 (5) 中可认为  $C - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \approx C$  (即共轭酸浓度);  $C' + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx C'$  (即共轭碱浓度)。

于是式 (5) 变为

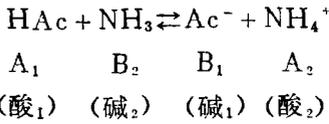
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C}{C'} \quad (14)$$

式 (14) 就是常用的计算缓冲溶液 pH 的近似公式。

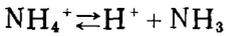
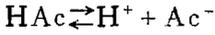
## 二、体系中含有两个共轭酸碱对的平衡关系 (即弱酸弱碱盐、酸式盐水解液 pH 的计算)

1. 计算公式的导出

例如, 酸碱反应



根据酸碱共轭关系,可写出两个共轭酸碱对,即两个酸碱半反应:



电离常数分别为:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}, \quad K_a' = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a \cdot K_a' = \frac{[\text{Ac}^-][\text{NH}_3]}{[\text{HAc}][\text{NH}_4^+]} \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (15)$$

把式(15)变为一般形式

$$K_a \cdot K_a' = \frac{[B_1][B_2]}{[A_1][A_2]} \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (16)$$

为了简便,首先假设 $A_1$ 与 $B_2$ 等当量混合,必然

$$[\text{HAc}] = [\text{NH}_3], \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{Ac}^-], \quad \text{即}$$

$$[A_1] = [B_2], \quad [A_2] = [B_1], \quad \text{于是(16)式变为}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_a'} \quad (17)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PK}_a + \frac{1}{2} \text{PK}_a' \quad (18)$$

式(17)、(18)就是用来解决 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 等盐类水解液的酸度计算公式。

如果酸 $_1$ ( $A_1$ )与碱 $_2$ ( $B_2$ )非等当量混合,则公式要作相应的改变。

设 $[A_1] = m[B_2]$ , 则

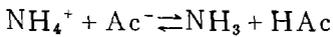
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_a' \cdot m} \quad (19)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{PK}_a + \frac{1}{2} \text{PK}_a' - \frac{1}{2} \log m \quad (20)$$

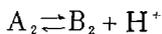
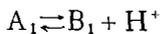
## 2. 实例

(1) 试求 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 水溶液的 $[\text{H}^+]$ 及pH值。

解: 酸碱反应



共轭关系



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_a'}$$

式中 $K_a$ 代表 $\text{NH}_4^+$ 的电离常数,  $K_a'$ 代表与 $\text{Ac}^-$ 共轭的共轭酸( $\text{HAc}$ )的电离常数。

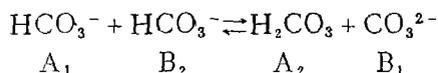
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{9.60 \times 10^{-10} \times 1.80 \times 10^{-5}} \\ &= 1 \times 10^{-7} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log \times 10^{-7} = 7.0$$

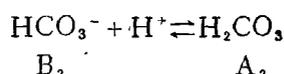
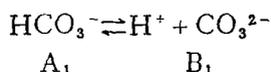
(2) 试求NaHCO<sub>3</sub>水溶液的[H<sup>+</sup>]及pH值。

解: NaHCO<sub>3</sub> → Na<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

由于[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>给出质子的能力特弱,几乎不影响体系的酸度,而是HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的“两性”决定着溶液的pH。已知在HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>溶液中存在平衡



其中两个酸碱“半反应”为



所以把这类物质的水溶液看做是包含两个共轭酸碱对的体系,于是酸度计算可以利用公式(17)、(18)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_a'}$$

式中, K<sub>a</sub>代表H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的K<sub>2</sub> (5.61 × 10<sup>-11</sup>); K<sub>a</sub>'代表与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>共轭的共轭酸(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的K<sub>1</sub> (4.20 × 10<sup>-7</sup>)。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{5.61 \times 10^{-11} \times 4.20 \times 10^{-7}} \\ &= 4.85 \times 10^{-9} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log 4.85 \times 10^{-9} = 8.32$$

### 参 考 文 献

- [1] 山东农学院等:《普通化学》,山东人民出版社,1983年9月。
- [2] (美) Keenan, C.W.等著、天津大学普通化学教研室译:《大学普通化学》(上、中、下),人民教育出版社,1980—1981年。
- [3] 武汉大学:《化学分析》,人民教育出版社,1977年7月。
- [4] (美) Pauling, L., and Pauling, P.著、邓淦泉等译:《化学》(上、下),科学出版社,1982年。
- [5] (苏) Глипка, Н.Л.著、肖涤凡等译、《普通化学》,人民教育出版社,1982年2月。
- [6] (美) Peters, E.I.著、周士观、崔宗璐等译:《化学原理导论》,科学出版社,1984年4月。
- [7] 武汉大学等:《无机化学》,人民教育出版社,1983年4月。
- [8] 清华大学:《无机化学原理》,清华大学出版社,1983年11月。
- [9] 尹敬执、申泮文:《基础无机化学》(上、下),人民教育出版社,1980年。
- [10] (英) Heslop, R.B., and Jons, K.著、北京工业学院无机化学教研组等译:《高等无机化学》(上、中、下),1980—1982年。
- [11] Charlot, G.:《Qualitative Inorganic Analysis》,1954.

Some Suggestions on Reform of " Calculation of Acidity of Electrolytic Solution" in Teaching ( « General Chemistry» ) in Institutes of Higher Education of Agriculture

Zhao Zhengdong

(Department of Basic Course, Northwestern College of Agriculture)

Abstract

This paper deals with how the calculation method of proton theory was applied to the calculation of acidity of electrolytic solution in teaching ( « General Chemistry » ) in the Institutes of higher education of agriculture. We tried to make it more systematical and its contents more concise, and we also tried to carry out the viewpoint of materialist dialectics so as to make it favourable for reform of contents of teaching materials and have a good connection with chemical course in the high middle school and beneficial for the students to grasp the nature of acids and bases.